

CLIPPEDIMAGE= JP410087386A
PAT-NO: JP410087386A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10087386 A
TITLE: PRODUCTION OF LAMINATED CERAMICS

PUBN-DATE: April 7, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
FUKAZAWA, TAKAYUKI
ITSUDO, YASUHIRO
KATOU, MASAHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

APPL-NO: JP08240652

APPL-DATE: September 11, 1996

INT-CL_(IPC): C04B041/89; B32B018/00 ; C04B035/50 ; C04B035/565 ; C04B041/87
; C25D013/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a machine part material excellent in strength and heat resistance and capable of satisfactorily withstanding oxidation and corrosion at high temp.

SOLUTION: A 2nd layer P contg. $\text{RE} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} > \text{O} < \text{SB} > 3 < / \text{SB} >$ (RE is a rare earth element selected from among Y, Yb, Er and Dy) is formed on a 1st layer S contg. SiC to form a laminated body and this laminated body is heated in an oxidizing atmosphere. By this heating, SiC in the 1st layer S is oxidized to form $\text{SiO} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} >$ 19 and $\text{RE} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} > \text{SiO} < \text{SB} > 5 < / \text{SB} >$ 21 is formed from the $\text{SiO} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} >$ 19 and $\text{RE} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} > \text{O} < \text{SB} > 3 < / \text{SB} >$ in the 2nd layer P. The objective laminated ceramics contg. $\text{RE} < \text{SB} > 2 < / \text{SB} > \text{SiO} < \text{SB} > 5 < / \text{SB} >$ well-joined to SiC is obtd.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

10-100 μ m

*Note machine
translation*

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-87386

(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 4 B	41/89	C 0 4 B	41/89 K
B 3 2 B	18/00	B 3 2 B	18/00 A
C 0 4 B	35/50	C 0 4 B	35/50
	35/565		41/87 M
	41/87		R

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-240652

(22)出願日 平成8年(1996)9月11日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 深澤 孝幸

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 五戸 康広

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 加藤 雅礼

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 三好 秀和 (外3名)

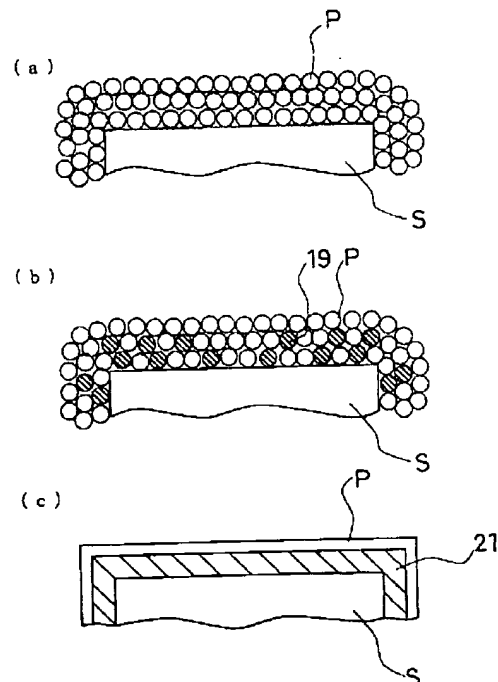
(54)【発明の名称】 積層セラミックスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 強度及び耐熱性に優れ、高温下での酸化及び腐食に充分対応可能な機械部品材料を提供する。

【解決手段】 炭化珪素を含有する第1層Sに、希土類酸化物： RE_2O_3 （式中のREは、Y、Yb、Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素）を含有する第2層Pを積層して積層体を形成し、該積層体を酸化性雰囲気中で加熱することによって該第1層の炭化珪素を酸化して酸化珪素19を生成し該第2層の希土類酸化物と該酸化珪素とから希土類珪酸化合物： RE_2SiO_5 （式中のREは、Y、Yb、Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）21を生成する。

【効果】 炭化珪素と希土類珪酸化合物とが良好に接合されたセラミックスが得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素を含有する第1層に、一般式： RE_2O_3 （式中のREは、Y、Yb、Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類酸化物を含有する第2層を積層して積層体を形成し、該積層体を酸化性雰囲気中で加熱することによって該第1層の炭化珪素を酸化して酸化珪素を生成し該第2層の希土類酸化物と該酸化珪素とから一般式： RE_2SiO_5 （式中のREは、Y、Yb、Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類珪酸化合物を生成することを特徴とする積層セラミックスの製造方法。

【請求項2】 前記積層体の形成は、前記第1層を希土類酸化物の分散液中に投入して電気泳動により該第1層の表面に希土類酸化物を付着することによってなされ、該積層体の加熱は1400～1700℃で行われることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記第1層は、炭化珪素を含有する粉末を成形し焼結して得られる焼結体層であり、前記積層体の加熱によって、厚さ100μm以下の希土類珪酸化合物層又は希土類珪酸化合物と希土類酸化物とを含んだ層を形成することを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強度等の機械的性質に優れ、高温下での耐酸化性、耐食性も備えた機械部品材料及び構造材料として好適なセラミックスの製造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】炭化珪素（SiC）セラミックスは、耐熱性、耐熱衝撃性及び耐クリープ特性に優れ、又、酸化性雰囲気下で表面に酸化皮膜が形成されて天然の保護膜として働くため、耐酸化性にも優れている。このため、ガスタービンや自動車エンジン等の機械部品用材料として利用が期待されている。しかし、1500℃を越えるような高温環境下では、環境温度と酸化珪素の融点が近いために、もはや保護膜としての作用は期待できず、酸化の進行による劣化は避けられない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、炭化珪素セラミックスの表面に高温環境下でも保護膜として作用し得る酸化物層を形成することにより高温での使用に耐える機械部品材料となることが予想される。

【0004】ところが、通常、非酸化物セラミックスと酸化物セラミックスとの接合・一体化は難しく、接合しようとしてもすぐに分離する。又、接合した場合であっても、一体化操作に加熱処理を伴うことによって、両者の物性の差、特に熱膨張係数の差から、冷却過程において両者に引っ張りあるいは圧縮の残留応力が生じて亀裂

の発生を招くことが多い。従って、従来の手法では炭化珪素セラミックスと酸化物層との一体化は難しい。

【0005】本発明は、この様な従来技術の課題を解決するためになされたもので、強度及び耐熱性に優れ、高温下での酸化及び腐食に充分対応可能な機械部品材料を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、炭化珪素を主成分とするセラミックスと希土類元素の珪酸化合物の層とが一体化された積層セラミックスを好適に製造でき、高温下での使用に充分対応できることを見だし、本発明の積層セラミックスの製造方法を発明するに至った。

【0007】本発明の積層セラミックスの製造方法は、炭化珪素を含有する第1層に、一般式： RE_2O_3 （式中のREは、Y、Yb、Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類酸化物を含有する第2層を積層して積層体を形成し、該積層体を酸化性雰囲気中で加熱することによって該第1層の炭化珪素を酸化して酸化珪素を生成し該第2層の希土類酸化物と該酸化珪素とから一般式： RE_2SiO_5 （式中のREは、Y、Yb、Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類珪酸化合物を生成することを要旨とする。

【0008】前記積層体の形成は、前記第1層を希土類酸化物の分散液中に投入して電気泳動により該第1層の表面に希土類酸化物を付着することによってなされ、該積層体の加熱は1400～1700℃で行われる。

【0009】更に、前記第1層は、炭化珪素を含有する粉末を成形し焼結して得られる焼結体層であり、前記積層体の加熱によって、厚さ100μm以下の希土類珪酸化合物層又は希土類珪酸化合物と希土類酸化物とを含んだ層を形成する上記方法によって、希土類元素の珪酸化合物の層が炭化珪素の表面に良好に形成され、希土類元素の珪酸化合物によって炭化珪素の酸化が防止されることにより、得られる積層セラミックスは高温での強度と耐酸化性、耐腐食性を兼ね備える。又、炭化珪素と希土類元素の珪酸化合物とは熱膨張係数値が近いので、層間に生じる残留応力が低く、亀裂の発生が防止され、ガスタービンや自動車エンジン等の高温に晒される機械部品としての使用に耐える性能を備える。

【0010】

【発明の実施の形態】炭化珪素は、高温強度に優れるセラミックスであり、高温での耐酸化性、耐食性が改善されれば好適な機械部品材料となる。この改善は、耐酸化性、耐食性を有する酸化物セラミックスで炭化珪素表面を被覆することにより実現され、この目的のための酸化物として、複合酸化物である希土類元素の珪酸化合物： RE_2SiO_5 （式中のREは、Y、Yb、Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）が適して

いることを本発明者らは見出した。上記希土類元素の珪酸化合物： RE_2SiO_6 （以下、本願においては単にシリケートと称する）は耐熱性に優れ熱膨張係数が炭化珪素と近く、熱膨張挙動が類似している。但し、炭化珪素とシリケートとは、接触させて加熱しても接合されず、同時焼結によっても一体化しない。つまり、単に加熱処理するだけではこれらを一体化した積層物を得ることはできない。

【0011】本発明は、炭化珪素とシリケートとが接合された積層セラミックスを製造するために、希土類酸化物と酸化珪素（ SiO_2 ）との反応を利用してシリケートを生成するもので、炭化珪素表面に希土類酸化物層を形成した後に、炭化珪素表面を酸化させて酸化珪素を生成することによって、生成した酸化珪素と希土類酸化物との反応によってシリケートを含有する層を形成する。これによって、両層が十分な強度で接合され、熱膨張挙動の差に起因する残留応力の問題がなく高温での使用に耐えられる積層セラミックスが得られる。希土類酸化物は多種存在するが、一般式： RE_2O_3 （式中のREは、Y、Yb、Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表される希土類酸化物が特に適している。

【0012】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0013】まず、常法に従って製造される炭化珪素焼結体の表面にシリケート層を形成するために、炭化珪素焼結体に希土類酸化物層を積層して被覆する。積層される希土類酸化物層の厚さは、次の段階において希土類酸化物層を通じて内部の炭化珪素を酸化するために、雰囲気中の酸素が炭化珪素層に達し得る程度の厚さである必要がある。希土類酸化物層の積層方法については特に限定する必要はなく、希土類酸化物のペーストを塗布することによっても可能であるが、本発明において特に有効なのは、電気泳動効果を利用する積層方法である。電気泳動による積層は数百 μm 以下の薄い層を好適に形成できる方法で、これにより形成される希土類酸化物層を通して炭化珪素の酸化は十分に進行する。炭化珪素セラミックスは導電性であるので、電気泳動法を利用した積層を行うことができる。

【0014】図1に示すように、希土類酸化物の粉末Pをエタノールに分散させた分散液1に電極3、5を投入して直流電源7により電圧を印加すると陰極側の電極3の方へ希土類酸化物粉末Pが移動し付着する。従って、電気泳動による希土類酸化物の積層は、希土類酸化物粉末を分散させた分散液に炭化珪素焼結体を投入し、炭化珪素焼結体に負電圧を印加することによって行われる。これを実際に行う装置としては、例えば、図2のようなものが挙げられる。この装置10は電着槽11と環状電極13と直流電源15とを備え、希土類酸化物の粉末Pをアルコール等の分散媒に分散させた分散液17が電着槽11中に投入される。直流電源15の陽極に接続させ

た環状電極13を分散液17中に浸し、直流電源15の陰極に接続させた炭化珪素焼結体Sを環状電極13の中央に据えて電圧を印加する。これにより、希土類酸化物の粉末Pは炭化珪素焼結体Sに引き寄せられ表面に付着し、希土類酸化物の層が積層される。これを乾燥して積層体を得られる。使用する分散媒によっては正極側に希土類酸化物が積層される場合もあるので、印加電圧の正負は分散媒等を考慮して適宜設定する。

【0015】電気泳動による積層では、基体である炭化珪素焼結体が平板状である必要がなく、複雑な形状であっても均一に希土類酸化物を積層することができるので、任意の形状の炭化珪素焼結体の採用が可能となる。又、積層に要する時間が短時間で済み、操作も簡便である。

【0016】炭化珪素焼結体に積層する希土類酸化物層の厚さは少なくとも100 μm 以上であればよく、積層した希土類酸化物層が過剰に厚いと、乾燥時にひび割れを生じるので、500 μm 程度以下の厚さに積層するのが望ましい。次に行われる酸化処理によって約10～100 μm の厚さのシリケート層の形成が可能のように希土類酸化物の積層を制御すると好ましい。

【0017】希土類酸化物を炭化珪素焼結体に積層した積層体は酸化処理を施す。酸化処理の条件は、炭化珪素が酸化珪素皮膜を形成する条件であればよく、具体的には、酸化性雰囲気において1400～1700℃で少なくとも1時間以上加熱すればよい。1400℃より低い温度では炭化珪素の酸化が進行し難い。1700℃を越えると、炭化珪素の酸化が過度に激しいために発泡状態となり、緻密なシリケート皮膜が形成されない。この酸化処理によって、図3の(a)に示すような希土類酸化物Pが積層された炭化珪素焼結体Sにおける炭化珪素の酸化が進行して、(b)に示すように希土類酸化物Pの積層中に酸化珪素19が混在するようになる。この状態において、酸化珪素19は希土類酸化物Pと反応して、図3の(c)に示すように、一般式： RE_2SiO_6 （式中のREは、Y、Yb、Er及びDyからなる群より選ばれる希土類元素を示す）で表されるシリケート含有層21が生成する。生成するシリケート含有層21の厚さは酸化処理を施す時間が長いほど厚くなり、加熱温度が高いほど厚くなる。シリケート含有層は、酸化処理条件や積層体の状態によって、シリケート単独の層である場合もシリケートと希土類酸化物との混合物層である場合もある。炭化珪素焼結体に積層した希土類酸化物層が薄いと、酸化処理後の積層セラミックスの表面部に希土類酸化物層は残存せず、シリケートと希土類酸化物との混合物層ができ、積層した希土類酸化物層が所定の厚さ以上であると、酸化処理後の積層セラミックスは表面部の希土類酸化物層とほぼシリケート単独の層とが形成される。シリケート含有層の厚さは少なくとも10 μm 程度あれば、炭化珪素焼結体の保護の役割を果たすこと

ができ、10～100 μ m程度であるのが好ましい。表面に残存する希土類酸化物Pの層はシリケート含有層21からの剥離が容易であるので、酸化処理後に残存する希土類酸化物の層を除去すると、シリケートで被覆された炭化珪素焼結体が得られる。未反応の希土類酸化物が残存するように酸化処理条件等を調整すると、酸化処理後に得られた積層セラミックスを高温環境下において、炭化珪素の更なる酸化に伴って新たに発生する酸化珪素によるシリケートの生成が進行するので、自己修復のような効果が得られる。

【0018】上述の酸化処理によって得られる積層セラミックでは、炭化珪素層とシリケート層とが密接に接合されており、一体材と同様の強度を有する。これは、形成されるシリケート含有層が炭化珪素の酸化によって生成されるものであるために両層の界面部分が破断することなく連続的に接合された安定な結合となるためと考えられる。又、被覆層の厚さが薄いので、炭化珪素の耐熱衝撃性や耐クリープ特性を殆ど損なうことがなく、耐熱性と耐酸化性とを兼ね備えた材料となる。炭化珪素とシリケートとは熱膨張変化が非常に似ているので、加熱・冷却を行っても亀裂が生じ難く、高温での使用に十分耐えるものとなる。本発明に係る製造方法によって得られる積層セラミックスのシリケート含有層上に更に耐熱性のある酸化物による被覆処理を施してもよい。

【0019】本発明においては、炭化珪素焼結体の生成において、焼結助剤、潤滑剤等の通常用いられるような添加物を一般的な手法に従って使用することが可能であり、又、繊維強化材等を用いた複合材であっても、本発明の方法を適用して好適な積層セラミックスが得られる。

【0020】加熱処理により接合された積層セラミックスは、熱膨張係数の違いによる残留応力の発生が少ない安定した積層体であるが、急激な温度変化による亀裂の*

*発生等を防止するために、加熱処理後の冷却は穏やかに行うのが好ましい。

【0021】

【実施例】以下、実験結果を参照して、本発明の実施例をさらに詳細に説明する。

【0022】(操作1) Y₂O₃ 粉末を15重量%の割合でエタノールに加えてボールミル中で24時間混合して、スラリー状の分散液を調製した。図1の構成を利用して、Y₂O₃の分散液を装置に投入し、炭化珪素焼結体の電極3とカーボン板による電極5とを1.5cmの間隔において分散液中に浸し、直流電源7により50Vの電圧を10秒間印加した。電圧印加後に電極3を取り出し、電極3の表面を被覆したY₂O₃ 粉末の膜厚を測定した。この後、Y₂O₃ で被覆された電極3をアルミナ製の敷板上に据え、大気中において1550℃で24時間加熱して炭化珪素の酸化を進行させ、シリケート層を形成して積層セラミックスを得た。積層セラミックスの走査型電子顕微鏡による観察によってシリケート層の厚さを測定した。

【0023】上記において測定したY₂O₃ 粉末の膜厚、シリケート層の厚さを表1に示す。

【0024】(操作2～4) 電気泳動の電圧印加時間を各々20秒、40秒、60秒とした点以外は操作1と同様の操作を繰り返して積層セラミックスを得た。Y₂O₃ 粉末の膜厚、シリケート層の厚さを同様に測定した。結果を表1に示す。

【0025】(操作5) 希土類酸化物としてY₂O₃ 粉末に代えてYb₂O₃ 粉末を用いた点以外は操作1と同様の操作を繰り返して積層セラミックスを得た。Yb₂O₃ 粉末の膜厚、シリケート層の厚さを同様に測定した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

操作	電気泳動			シリケート	厚さ
	電圧印加 時間(秒)	希土類 酸化物	膜厚 (μ m)		
1	10	Y ₂ O ₃	100	Y ₂ SiO ₅	10
2	20	Y ₂ O ₃	150	Y ₂ SiO ₅	15
3	40	Y ₂ O ₃	400	Y ₂ SiO ₅	30
4	60	Y ₂ O ₃	480	Y ₂ SiO ₅	30
5	40	Yb ₂ O ₃	500	Yb ₂ SiO ₅	35

操作2～4で得られた積層セラミックスは表層部に白色の薄層が形成されており、これはX線解析による解析の結果、Y₂O₃ であり、これは容易に剥がすことができた。白色の薄層の下には灰色の緻密な層があり、炭化珪素に強固に結合していた。この灰色の層はX線解析によりY₂SiO₅ の単相であることが判明した。操作1で※50

※得られた積層セラミックスは表層部に白色の層はなく、Y₂O₃とY₂SiO₅ との相であった。操作5では、白色のYb₂O₃ の薄層とその下にYb₂SiO₅ 層が形成されていた。

【0027】上記操作1～5で得た積層セラミックスを大気中において1600℃で24時間加熱したところ、

7

いずれの積層セラミックスにおいても、重量変化はほとんどなく、構造的にも組成的にも変化はみられなかった。つまり、シリケートの被覆により炭化珪素基材が保護され、安定に使用できる温度範囲を向上できることが解った。

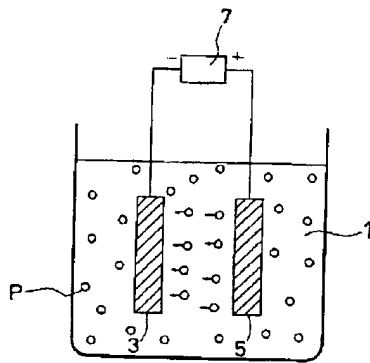
【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の積層セラミックスの製造方法は、高温強度と高温における耐酸化性、耐食性に優れた積層セラミックスが得られるものであり、その工業的価値は極めて大である。また、本発明の製造方法によって得られる積層セラミックスは、その優れた耐熱性により、高温下で使用される機械部品用材料として適しており、高品質の機械部品の供給が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る積層セラミックスの製造方法に用

【図1】



8

いる電気泳動の操作を説明するための概略構成図。

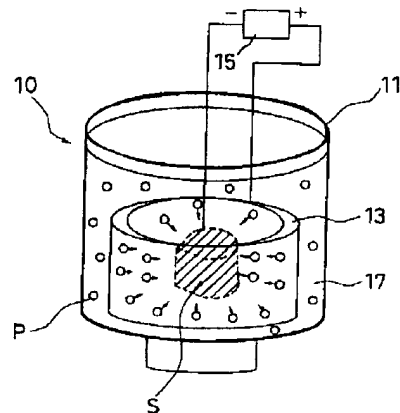
【図2】本発明に係る積層セラミックスの製造方法に用いられる装置の一実施形態を示す概略構成図。

【図3】本発明に係る積層セラミックスの製造方法における工程を説明する図で、(a)は希土類酸化物の積層工程を示す図、(b)は酸化処理工程を示す図、(c)は酸化処理によって得られる積層セラミックスを示す図。

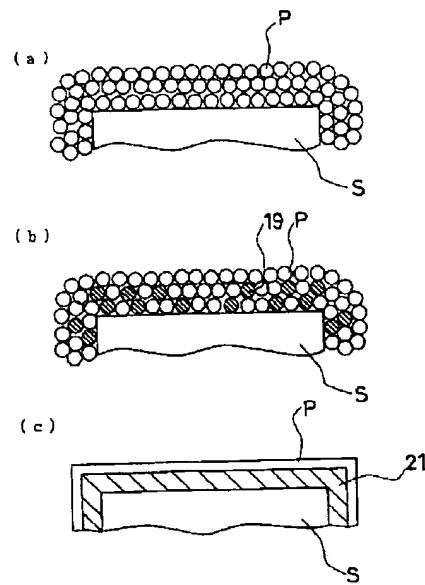
【符号の説明】

- 1, 17 分散液
- 3, 5 電極
- 7, 15 直流電源
- 11 電着槽
- 13 環状電極
- P 希土類酸化物の粉末
- S 炭化珪素焼結体

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 4 B 41/87

C 2 5 D 13/02

識別記号

F I

C 2 5 D 13/02

C 0 4 B 35/56

Z

1 0 1 X

NOTICES

The Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is excellent in mechanical properties, such as an intensity, and relates to a manufacture of a ceramics suitable as the machine-part material equipped also with the oxidation resistance under an elevated temperature, and corrosion resistance, and a structural material.

[0002]

[Description of the Prior Art] A silicon-carbide (SiC) ceramics is excellent in thermal resistance, a thermal shock resistance, and a creep-proof property, and in order to form an oxide film in a front face and to work as a natural protective coat under an oxidizing atmosphere, it is excellent also in oxidation resistance. For this reason, use is expected as charges of machine-part material, such as a gas turbine and an automobile engine. However, under the hot environments which exceed 1500 degrees C, since the melting point of environmental temperature and oxidization silicon is near, any longer, the operation as a protective coat cannot be expected and the degradation by advance of oxidization is not avoided.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, becoming the machine-part material which is equal to the use in an elevated temperature is expected by forming the oxide layer which can act as a protective coat also under hot environments on the surface of a silicon carbide ceramics.

[0004] However, usually, the junction and unification with non-oxide ceramics and an oxide ceramics are immediately separated, even if it is difficult and it is going to join. Moreover, even if it is the case where it joins, by following heat-treatment on unification operation, in a cooling process, it pulls to both, or compressive residual stress arises from the difference of both physical properties, especially the difference of a coefficient of thermal expansion, and crack initiation is caused in many cases. Therefore, by the conventional technique, the unification with a silicon carbide ceramics and an oxide layer is difficult.

[0005] this invention was made in order to solve the technical problem of such conventional technique, it is excellent in an intensity and thermal resistance, and aims at providing the oxidization and the cauterization under an elevated temperature with the machine-part material which can sufficiently correspond.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention persons could manufacture suitably the laminating ceramics with which the ceramics which makes a silicon carbide a principal component, and the layer of the silicic acid compound of rare earth elements were unified as a result of repeating a research zealously, and it finds out that it can correspond to the use under an elevated temperature enough, and came to invent the manufacture technique of the laminating ceramics of this invention.

[0007] The manufacture technique of the laminating ceramics of this invention is general formula: RE₂O₃ (RE in a formula) to the 1st layer containing a silicon carbide. Carry out the laminating of the 2nd layer containing the rare earth oxide expressed, and a layered product is formed. the rare earth elements chosen out of the group which consists of Y, Yb, Er, and Dy -- being shown -- heating this layered product in an oxidizing atmosphere -- this -- the silicon carbide of the 1st layer -- oxidizing -- oxidization silicon -- generating -- this -- the rare earth oxide of the 2nd layer, and this oxidization silicon to general formula: RE₂SiO₅ (RE in a formula) the rare earth elements chosen out of the group which consists of Y, Yb, Er, and Dy -- being shown -- let it be a summary to generate the rare earth silicic acid compound expressed

[0008] formation of the aforementioned layered product -- the 1st aforementioned layer -- the inside of the distributed liquid of a rare earth oxide -- supplying -- electrophoresis -- this -- do by adhering a rare earth oxide to the front face of the 1st layer -- heating of this layered product is performed at 1400-1700 degrees C

[0009] The 1st aforementioned layer is a sintered-compact layer which fabricates the powder containing a silicon carbide, sinters and is obtained. furthermore, by heating of the aforementioned layered product By the above-mentioned technique of forming the layer containing a rare earth silicic acid compound layer or a rare earth silicic acid compound, and a rare earth oxide with a thickness of 100 micrometers or less The layer of the silicic acid compound of rare earth elements is formed good on the surface of a silicon carbide, and when oxidization of a silicon carbide is prevented by the silicic acid compound of rare earth elements, the laminating ceramics obtained combines the intensity in an elevated temperature, and oxidation resistance and a corrosion resistance. Moreover, since the silicic acid compound of a silicon carbide and rare earth elements has a near coefficient-of-thermal-expansion value, the residual stress produced between layers is low, crack initiation is prevented, and it has

the performance which is equal to the use as a machine part exposed to elevated temperatures, such as a gas turbine and an automobile engine.

[0010]

[Embodiments of the Invention] A silicon carbide is a ceramics which is excellent in a high temperature strength, and if the oxidation resistance in an elevated temperature and corrosion resistance are improved, it will serve as a suitable machine-part material. This improvement is realized by covering a silicon-carbide front face with the oxide ceramics which has oxidation resistance and corrosion resistance, and this invention persons found out that silicic acid compound:RE₂SiO₅ (RE in a formula shows the rare earth elements chosen out of the group which consists of Y, Yb, Er, and Dy) of the rare earth elements which are multiple oxides as an oxide for this purpose was suitable. Silicic acid compound:RE₂ SiO₅ (in this application, a silicate is only called hereafter) of the above-mentioned rare earth elements is excellent in thermal resistance, and a silicon carbide, near, and thermal-expansion behavior are similar for the coefficient of thermal expansion. However, it is not joined, even if it makes it contact and it heats, and a silicon carbide and a silicate are not unified by simultaneous sintering, either. That is, the laminated material which unified these cannot be obtained only by heat-treating.

[0011] In order that this invention may manufacture the laminating ceramics to which the silicon carbide and the silicate were joined, after it generates a silicate using the reaction of a rare earth oxide and oxidation silicon (SiO₂) and forms a rare earth oxide layer in a silicon-carbide front face, it forms the layer which contains a silicate by the reaction of the oxidation silicon and the rare earth oxide which were generated by oxidizing a silicon-carbide front face and generating oxidation silicon. The laminating ceramics which both layers are joined by sufficient intensity, and there is no problem of the residual stress resulting from the difference of thermal-expansion behavior, and can be equal to the use in an elevated temperature with this is obtained. Although variety presence of the rare earth oxide is recognized, especially the rare earth oxide expressed with general formula:RE₂ O₃ (RE in a formula shows the rare earth elements chosen out of the group which consists of Y, Yb, Er, and Dy) is suitable.

[0012] Hereafter, this invention is explained still in detail.

[0013] First, in order to form a silicate layer in the front face of the silicon-carbide sintered compact manufactured according to a conventional method, to a silicon-carbide sintered compact, the laminating of the rare earth oxide layer is carried out, and it is covered. In order for the rare earth oxide layer thickness by which a laminating is carried out to oxidize an internal silicon carbide through a rare earth oxide layer in the following phase, the oxygen in the ambient atmosphere needs to be the thickness of a grade which may reach a silicon-carbide layer. Although it is possible also by not limiting especially about the laminating technique of a rare earth oxide layer, and applying the paste of a rare earth oxide, in this invention, especially an effective thing is the laminating technique of using an electrophoretic effect. The laminating by electrophoresis is the technique of forming film several 100 micrometers or less suitably, and oxidation of a silicon carbide fully advances through the rare earth oxide layer formed by this. Since a silicon carbide ceramics is conductivity, it can perform the laminating using the electrophoresis method.

[0014] If electrodes 3 and 5 are supplied to the distributed liquid 1 which made ethanol distribute powder P of a rare earth oxide and a voltage is impressed by DC power supply 7 as shown in drawing 1, rare earth oxide powder P will move and adhere to the direction of the electrode 3 by the side of cathode. Therefore, the laminating of the rare earth oxide by electrophoresis feeds a silicon-carbide sintered compact into the distributed liquid which distributed rare earth oxide powder, and is performed by impressing a negative voltage to a silicon-carbide sintered compact. As equipment which actually performs this, a thing as shown in drawing 2 is mentioned, for example. This equipment 10 is equipped with the electrodeposited tub 11, the annular electrode 13, and DC power supply 15, and the distributed liquid 17 which made dispersion media, such as alcohol, distribute powder P of a rare earth oxide is thrown in in the electrodeposited tub 11. The annular electrode 13 connected to the anode plate of DC power supply 15 is dipped into distributed liquid 17, silicon-carbide sintered-compact S connected to the cathode of DC power supply 15 is set in the center of the annular electrode 13, and a voltage is impressed. Thereby, powder P of a rare earth oxide can be drawn near to silicon-carbide sintered-compact S, and adheres to a front face, and the laminating of the layer of a rare earth oxide is carried out. This is dried and a layered product is obtained. Since the laminating of the rare earth oxide may be carried out to a positive-electrode side by the dispersion medium to use, the positive/negative of applied voltage is suitably set up in consideration of a dispersion medium etc.

[0015] In the laminating by electrophoresis, since the laminating of the rare earth oxide can be uniformly carried out even if the silicon-carbide sintered compact which is a base does not need to be plate-like and is a complicated configuration, adoption of the silicon-carbide sintered compact of arbitrary configurations is attained. Moreover, the time which a laminating takes can be managed for a short time, and operation is also simple.

[0016] If the rare earth oxide layer thickness which carries out a laminating to a silicon-carbide sintered compact has [that what is necessary is just at least 100 micrometers or more] the superfluously thick rare earth oxide layer which carried out the laminating, since it will produce a crack at the time of xeransis, it is desirable to carry out a laminating in thickness of about 500 micrometers or less. Next, it is desirable when the laminating of a rare earth oxide is controlled by oxidation treatment performed possible [formation of a silicate layer with a thickness of about 10-100 micrometers].

[0017] The layered product which carried out the laminating of the rare earth oxide to the silicon-carbide sintered compact performs oxidation treatment. Specifically, a silicon carbide should just heat the conditions of oxidation treatment at least 1 hour or more at 1400-1700 degrees C in an oxidizing atmosphere that what is necessary is just the conditions which form an oxidation silicon coat. At temperature lower than 1400 degrees C, oxidation of a silicon carbide seldom advances. If 1700 degrees C is exceeded, since it is too intense, oxidation of a silicon carbide will be in the foaming status, and a precise silicate

coat will not be formed. Oxidization of the silicon carbide in silicon-carbide sintered-compact S to which the laminating of the rare earth oxide P which is shown in (a) of drawing 3 was carried out by this oxidation treatment advances, and as shown in (b), oxidation silicon 19 comes to be intermingled in the laminating of rare earth oxide P. In this status, oxidation silicon 19 reacts with rare earth oxide P, and as shown in (c) of drawing 3, the silicate inclusion layer 21 expressed with general formula: RE_2SiO_5 (RE in a formula shows the rare earth elements chosen out of the group which consists of Y, Yb, Er, and Dy) generates it. The thickness of the silicate inclusion layer 21 to generate becomes so thick that time to perform oxidation treatment is long, and becomes so thick that heating temperature is high. A silicate inclusion layer may be a mixture layer of a silicate and a rare earth oxide, when it is a silicate independent layer by oxidation-treatment conditions or the status of a layered product. If the rare earth oxide layer which the rare earth oxide layer did not remain among the surface section of the laminating ceramics after oxidation treatment, but the mixture layer of a silicate and a rare earth oxide was made as for it to it, and carried out the laminating to it when the rare earth oxide layer which carried out the laminating to the silicon-carbide sintered compact was thin is more than predetermined thickness, as for the laminating ceramics after oxidation treatment, a silicate independent layer will be mostly formed with the rare earth oxide layer of the surface section. If there are about at least 10 micrometers of silicate inclusion layer thickness, they can play the role of protection of a silicon-carbide sintered compact, and it is desirable that it is about 10-100 micrometers. Since the sublation from the silicate inclusion layer 21 is easy for the layer of rare earth oxide P which remains on a front face, if the layer of the rare earth oxide which remains after oxidation treatment is removed, the silicon-carbide sintered compact covered with the silicate will be obtained. If oxidation-treatment conditions etc. are adjusted so that an unreacted rare earth oxide may remain, when the laminating ceramics obtained after oxidation treatment is smelled under hot environments, since generation of the silicate by the oxidization silicon newly generated in connection with the further oxidization of a silicon carbide advances, an effect like a self-repair will be acquired.

[0018] With the laminating ceramic obtained by above-mentioned oxidation treatment, the silicon-carbide layer and the silicate layer are joined closely, and it has the same intensity as one material. This is considered because it becomes a stable combination joined continuously, without the interface fraction of both layers fracturing, since the silicate inclusion layer formed is what is generated by oxidization of a silicon carbide. Moreover, since the thickness of an enveloping layer is thin, it becomes the material which hardly spoiled the thermal shock resistance and creep-proof property of a silicon carbide, and combined thermal resistance and oxidation resistance. Since thermal-expansion change is very alike, even if it performs heating and cooling, it is hard to produce a crack, and a silicon carbide and a silicate are borne enough at the use in an elevated temperature. You may perform covering processing by the oxide which has thermal resistance further on the silicate inclusion layer of the laminating ceramics obtained by the manufacture technique concerning this invention.

[0019] In this invention, in generation of a silicon-carbide sintered compact, even if it is possible to use the additives which are usually used, such as a sintering acid and lubricant, according to general technique and it is a composite using the fiber reinforcement etc., a suitable laminating ceramics is obtained with the application of the technique of this invention.

[0020] Although the laminating ceramics joined by heat-treatment is the stable layered product with little occurrence of the residual stress by the difference in a coefficient of thermal expansion, in order to prevent the crack initiation by the rapid temperature change etc., it is desirable to perform cooling after heat-treatment quietly.

[0021]

[Example] Hereafter, with reference to an experimental result, the example of this invention is explained still in detail.

[0022] (Operation 1) Y2 O3 Powder was added to ethanol at 15% of the weight of a rate, it mixed in the ball mill for 24 hours, and distributed slurry-like liquid was prepared. the configuration of drawing 1 -- using -- Y2 -- the distributed liquid of O3 was fed into equipment, the spacing of 1.5cm was set, the electrode 3 of a silicon-carbide sintered compact and the electrode 5 by the carbon plate were dipped into distributed liquid, and the voltage of 50V was impressed for 10 seconds by DC power supply 7 Y2O3 which took out the electrode 3 after voltage impression and covered the front face of an electrode 3 The powdered thickness was measured. Then, Y2 O3 The covered electrode 3 was set on the cover plate made from an alumina, into the atmospheric air, it heated at 1550 degrees C for 24 hours, oxidization of a silicon carbide was advanced, the silicate layer was formed, and the laminating ceramics was obtained. The silicate layer thickness was measured by observation by the scanning electron microscope of a laminating ceramics.

[0023] Y2 O3 measured in the above A powdered thickness and a silicate layer thickness are shown in Table 1.

[0024] (Operations 2-4) Except the point which made voltage impression time of electrophoresis respectively 20 seconds, 40 seconds, and 60 seconds, operation 1 and the same operation are repeated and it is laminating ceramic ****. Y2 O3 The powdered thickness and the silicate layer thickness were measured similarly. A result is shown in Table 1.

[0025] (Operation 5) It is Y2 O3 as a rare earth oxide. It replaces with powder and is Yb2 O3. Except the point using powder, operation 1 and the same operation are repeated and it is laminating ceramic ****. Yb2 O3 The powdered thickness and the silicate layer thickness were measured similarly. A result is shown in Table 1.

[0026]

[Table 1]

Electrophoresis		Silicate Thickness		operation		Voltage impression		Rare earth		Thickness		Time	
(second)	Oxide (mum)	(mum)											
1	10	Y2 O3	100	Y2 SiO5	102	20	Y2 O3	150	Y2 SiO5	153	40	Y2 O3	400
Y2	SiO5	304	60	Y2	SiO5	304	60	Y2	SiO5	304	60	Y2	SiO5
O3	480	Y2	SiO5	305	40	Yb2 O3	500	Yb2 SiO5	35	The thin layer among the cortex section with the white laminating ceramics obtained by operations 2-4 was formed, this is Y2 O3 as a result of the analysis by X-ray ****, and			

this was able to be removed easily. There is a precise gray layer and it had combined with the bottom of a white thin layer firmly at the silicon carbide. The layer of this gray is Y_2SiO_5 by X-ray ****. It became clear that it is a single-phase circuit. There is nothing and the layer among the cortex section with the white laminating ceramics obtained by operation 1 is Y_2O_3 and Y_2SiO_5 . It was a phase. White Yb_2O_3 in operation 5 It is [a thin layer and] Yb_2SiO_5 to the bottom of it. The layer was formed. [0027] When the laminating ceramics obtained by the above-mentioned operations 1-5 was heated at 1600 degrees C in the atmospheric air for 24 hours, in which laminating ceramics, there is almost no weight change and change was not seen structurally in composition. That is, a silicon-carbide base material is protected by covering of a silicate, and it turns out that the temperature requirement which can be used stably can be improved.

[0028]

[Effect of the Invention] As explained above, the laminating ceramics excellent in oxidation resistance [in a high temperature strength and an elevated temperature in the manufacture technique of the laminating ceramics of this invention] and corrosion resistance is obtained, and the industrial value is size very much. Moreover, the laminating ceramics obtained by the manufacture technique of this invention is suitable as a charge of machine-part material used under an elevated temperature with the outstanding thermal resistance, and the supply of a quality machine part of it is attained.

[Translation done.]